

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Tomoko AOKI et al.

Docket No.

2003JP316

Serial No.
10/564,336Filing Date
January 11, 2006Examiner
To Be AssignedGroup Art Unit
To Be Assigned

Invention: **PHOSPHORUS-CONTAINING SILAZANE COMPOSITION, PHOSPHORUS-CONTAINING SILICEOUS FILM, PHOSPHORUS-CONTAINING SILICEOUS FILLER, METHOD FOR PRODUCING PHOSPHORUS-CONTAINING SILICEOUS FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE**

I hereby certify that this JP 2004-331733 - 16 Pages*(Identify type of correspondence)*

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on June 21, 2006
(Date)

MARIA T. SANCHEZ*(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)*

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Maria T. Sanchez".

*(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-331733

(P2004-331733A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int.Cl. ⁷	F 1	テーマコード(参考)
C09D 133/06	C09D 133/06	4 J 0 3 8
C09D 1/00	C09D 1/00	5 F 0 5 8
C09D 183/16	C09D 183/16	
H01L 21/316	H01L 21/316	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-126381 (P2003-126381)	(71) 出願人	397040605 クラリアント ジャパン 株式会社 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文 京グリーンコート センターオフィス9階
(22) 出願日	平成15年5月1日 (2003.5.1)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】コーティング組成物、多孔質シリカ質膜、多孔質シリカ質膜の製造方法及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】機械的強度の高い、層間絶縁膜に有用な低誘電率多孔質シリカ質膜を提供すること。

【解決手段】有機溶媒中に、

- 1) ポリアルキルシラザン、並びに
- 2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機樹脂成分を含んで成り、該有機樹脂成分の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部に-COOH基及び/又は-OH基が含まれることを特徴とするコーティング組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒中に、

- 1) ポリアルキルシラザン、並びに
- 2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機樹脂成分を含んで成り、該有機樹脂成分の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部に-COOH基及び/又は-OH基が含まれることを特徴とするコーティング組成物。

【請求項2】

前記有機樹脂成分の数平均分子量が1,000～800,000であることを特徴とする、請求項1に記載のコーティング組成物。

【請求項3】

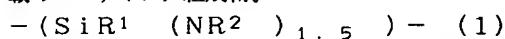
前記有機樹脂成分が、前記ポリアルキルシラザンに対して5～150質量%含まれることを特徴とする、請求項1又は2に記載のコーティング組成物。

【請求項4】

前記-COOH基及び/又は-OH基が、前記有機樹脂成分の全モノマー数に対して0.01～50モル%含まれることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

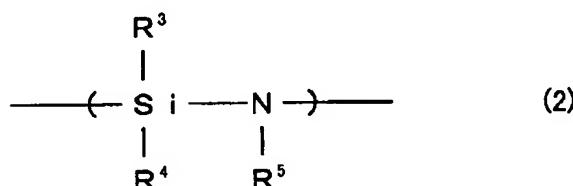
【請求項5】

前記ポarialキルシラザンが、下記一般式(1)で表わされる繰返し単位および、少なくとも下記一般式(2)または下記一般式(3)で表される単位の一種を含む数平均分子量100～50,000のものであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のコーティング組成物。



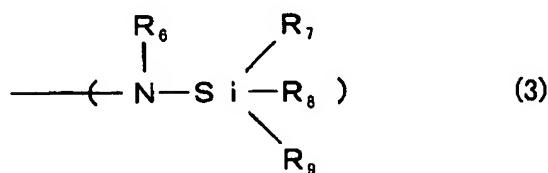
(上式中、R¹及びR²は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R¹とR²が共に水素原子である場合を除く。)

【化1】



(上式中、R³、R⁴及びR⁵は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R³とR⁴が共に水素原子である場合を除く。)

【化2】



(上式中、R⁶からR⁹は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R⁶、R⁷、R⁸がすべて水素原子である場合を除く。)

【請求項6】

前記一般式(1)において、R¹ がメチル基であり且つR² が水素原子であり、前記一般式(2)において、R³ 及びR⁴ が水素原子又はメチル基であり且つR⁵ が水素原子であり、さらに前記一般式(3)において、R⁷、R⁸、R⁹ がメチル基であり且つR⁶ が水素原子であることを特徴とする、請求項5に記載のコーティング組成物。

【請求項7】

前記ポリアルキルシラザンが、前記一般式(1)で表される繰返し単位を、前記一般式(1)及び(2)及び(3)で表される単位の総数の50%以上含むことを特徴とする、請求項5又は6に記載のコーティング組成物。

【請求項8】

前記ポリアルキルシラザンが、前記一般式(1)で表される繰返し単位を、前記一般式(1)及び(2)及び(3)で表される単位の総数の80%以上含むことを特徴とする、請求項7に記載のコーティング組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載のコーティング組成物の膜を焼成することにより得られる、比誘電率が2.5未満であることを特徴とする多孔質シリカ質膜。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか一項に記載のコーティング組成物を基板上に塗布して得られた膜を、温度50～300°Cの水蒸気含有雰囲気中で予備焼成し、次いで温度300～500°Cの乾燥雰囲気中で焼成することを特徴とする、多孔質シリカ質膜の製造方法。

【請求項11】

前記予備焼成後の膜を大気雰囲気中に放置または加湿雰囲気下にて吸湿させてから焼成を行うことを特徴とする、請求項10に記載の多孔質シリカ質膜の製造方法。

【請求項12】

請求項9に記載の多孔質シリカ質膜を層間絶縁膜として含むことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電率の低い多孔質シリカ質膜、当該多孔質シリカ質膜を含む半導体装置および当該多孔質シリカ質膜を与えるコーティング組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体用層間絶縁膜のような電子材料は、集積回路の高速化、高集積化に伴い一層の低誘電率化が要請されており、シリカ質膜の比誘電率を低下させるために膜を多孔質化することは知られている。シリカ質膜は一般に吸湿性を有し、周囲環境下では時間と共に比誘電率が上昇してしまう。

【0003】

このような比誘電率の経時上昇を防止する別の方法として、ポリ有機シラザンの焼成により得られる有機シリカ質膜を多孔質化する方法が考えられる。シリカの珪素原子に有機基が直結している構造により、膜自体の撓水性が高くなり、吸湿による比誘電率の経時上昇が抑えられると共に、半導体用層間絶縁膜として要求される耐熱性、耐環境性を具備した多孔質膜が得られる。

【0004】

また、集積回路のさらなる高集積化は、半導体装置における内部配線の微細化及び多層化をより効率的に実現するための多層配線工程技術の開発をも促している。多層配線工程においては、ダマシン法に代表されるように、層間絶縁膜に所定の溝を予め形成し、スパッタリフロー法またはCVD法により溝内部にCu等の配線材料を埋め込み、さらにCMP(Chemical Mechanical Polishing)法等により溝外に堆積した配線材料を除去することにより溝配線を形成する技術である。このような溝配線技

術の進歩により、半導体装置は、内部配線の一層の微細化が可能になると共に、C M P法による表面平坦化によりさらなる多層化が可能になる。

【0005】

このような集積回路の高集積化は、配線間に存在する層間絶縁膜に対し、一層の低誘電率化に加え、C M P法による配線材料の除去工程に耐えうる機械的強度を要求し、さらにC M P法に用いられる薬剤の他、ウェットストリッピングによるフォトレジスト除去工程においてはその薬剤、アッシングによるフォトレジスト除去においてはアッシング後の残さを除去するための薬剤等、各種薬品に対する耐薬品性をも要求する。

【0006】

【特許文献1】

特開2002-75982号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような要求に対して、特開2002-75982号では、ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルとを含む組成物の膜を焼成することにより高強度の多孔質シリカ質膜が提案されている。これは、確かに吸湿による比誘電率の経時上昇が抑えられるという効果が得られるが、当該発明により得られる多孔質膜は、弾性率が3 GPa以下（比誘電率が2.2前後の場合）に留まる。このため、更なる膜強度向上が望まれる。

【0008】

そこで、本発明は、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに耐えうる高い機械的強度を備え、かつ、非常に低い比誘電率（特に、2.5未満）を安定的に示すと共に各種耐薬品性を兼ね備えた層間絶縁膜に有用なコーティング組成物および多孔質シリカ質膜を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、多孔質薄膜において、機械的強度に大きく影響を及ぼすその微細孔の大きさを制御することにより本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の事項により特定されるものである。

【0010】

〔1〕有機溶媒中に、

1) ポリアルキルシラザン、並びに

2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機樹脂成分

を含んで成り、該有機樹脂成分の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部に-COOH基及び/又は-OH基が含まれることを特徴とするコーティング組成物。

【0011】

〔2〕前記有機樹脂成分の数平均分子量が1,000~800,000であることを特徴とする、〔1〕に記載のコーティング組成物。

【0012】

〔3〕前記有機樹脂成分が、前記ポリアルキルシラザンに対して5~150質量%含まれることを特徴とする、〔1〕又は〔2〕に記載のコーティング組成物。

【0013】

〔4〕前記-COOH基及び/又は-OH基が、前記有機樹脂成分の全モノマー数に対して0.01~50モル%含まれることを特徴とする、〔1〕~〔3〕のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【0014】

〔5〕前記ポリアルキルシラザンが、下記一般式（1）で表わされる繰返し単位および、少なくとも下記一般式（2）または下記一般式（3）で表される単位の一種を含む数平均分子量100~50,000のものであることを特徴とする、〔1〕~〔4〕のいずれか

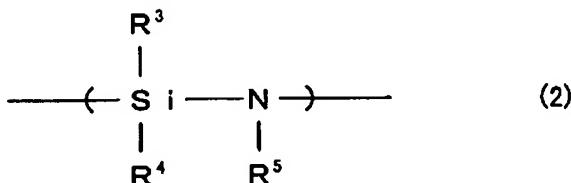
一項に記載のコーティング組成物。

【0015】

-(SiR¹(NR²)_{1.5})-(1)
(上式中、R¹及びR²は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R¹とR²が共に水素原子である場合を除く。)

【0016】

【化3】

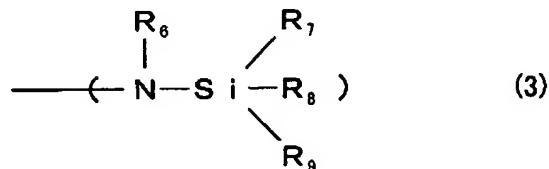


【0017】

(上式中、R³、R⁴及びR⁵は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R³とR⁴が共に水素原子である場合を除く。)

【0018】

【化4】



【0019】

(上式中、R⁶からR⁹は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R⁶、R⁷、R⁸がすべて水素原子である場合を除く。)

〔6〕前記一般式(1)において、R¹がメチル基であり且つR²が水素原子であり、前記一般式(2)において、R³及びR⁴が水素原子又はメチル基であり且つR⁵が水素原子であり、さらに前記一般式(3)において、R⁷、R⁸、R⁹がメチル基であり且つR⁶が水素原子であることを特徴とする、〔5〕に記載のコーティング組成物。

【0020】

〔7〕前記ポリアルキルシラザンが、前記一般式(1)で表される繰返し単位を、前記一般式(1)及び(2)及び(3)で表される単位の総数の50%以上含むことを特徴とする、〔5〕又は〔6〕のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

【0021】

〔8〕前記ポリアルキルシラザンが、前記一般式(1)で表される繰返し単位を、前記一般式(1)及び(2)及び(3)で表される単位の総数の80%以上含むことを特徴とする、〔7〕に記載のコーティング組成物。

【0022】

〔9〕〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載のコーティング組成物の膜を焼成することにより得られる、比誘電率が2.5未満であることを特徴とする多孔質シリカ質膜。

【0023】

〔10〕〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載のコーティング組成物を基板上に塗布して得られた膜を、温度50～300°Cの水蒸気含有雰囲気中で予備焼成し、次いで温度30

0～500°Cの乾燥雰囲気中で焼成することを特徴とする、多孔質シリカ質膜の製造方法

【0024】

〔11〕前記予備焼成後の膜を大気雰囲気中に放置または加温雰囲気下にて吸湿させてから焼成を行うことを特徴とする、〔10〕に記載の多孔質シリカ質膜の製造方法。

【0025】

〔12〕〔9〕に記載の多孔質シリカ質膜を層間絶縁膜として含むことを特徴とする半導体装置。

【0026】

「微細孔を含まない膜の密度」と「同じマトリックス（基質）組成で微細孔を有する膜の密度」の差の割合を「空隙率」と定義した場合、マトリックス組成と空隙率が同じ多孔質膜は原則的には同じ比誘電率を有するが、その孔の大きさが小さく、また揃っているほど、機械的強度が高いことが一般に知られている。

【0027】

孔の大きさを小さくするための手段の一つは、膜のマトリックス材（例えば熱硬化性樹脂成分）と焼成後に孔を形成するための揮発成分（例えば熱可塑性有機樹脂成分）を非常に細かく分散させることである。これらを完全に相溶させてしまうと焼成中に孔が形成されない、もしくは形成されても誘電率を低下させる効果を発揮しない場合があるので、樹脂成分が揮発する際には、これをある程度相分離させる必要がある。しかしながら大きな相分離が生じると当然形成される孔径も大きなものとなる。

【0028】

特開2002-75982号で提案された、ポリアルキルシラザンとポリアクリル酸エステルまたはポリメタクリル酸エステルからなる組成物は、非常に相溶性が良いとはいえ、焼成条件によっては比較的マクロな相分離が生じる可能性があった。

【0029】

本願発明は、特定の有機樹脂成分をその架橋形成基を介して基材のポarialキルシラザンに結合させることにより有機樹脂成分の分離に一定の制約を与えてマクロ相分離を起こさない組成物が得られるものである。

【0030】

【発明の実施の形態】

本発明によるコーティング組成物は、有機溶媒中に、

1) ポリアルキルシラザン、並びに

2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機樹脂成分

を含んで成り、該有機樹脂成分の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部に-COOH基及び/又は-OH基が含まれることを特徴とする。

【0031】

当該ポarialキルシラザンは、その分子鎖中に下記一般式(1)で表される繰返し単位、および下記一般式(2)または(3)で表される単位、もしくはその全てを含む数平均分子量100～50,000のものであることが好ましい。

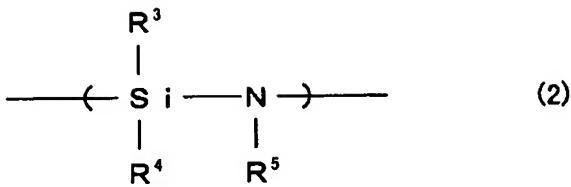
【0032】

- (SiR¹ (NR²)_{1.5}) - (1)

(上式中、R¹ 及びR² は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、R¹ とR² が共に水素原子である場合を除く。)

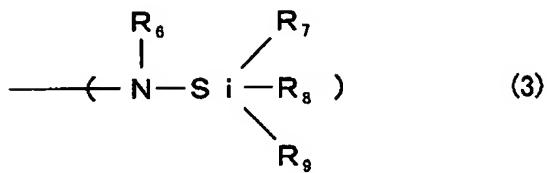
【0033】

【化5】



【0034】

【化6】



【0035】

上式中、 R^3 、 R^4 及び R^5 は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、 R^3 と R^4 が共に水素原子である場合を除く。また、 R^6 から R^9 は各々独立に水素原子又は炭素原子数1～3のアルキル基を表す。ただし、 R^6 、 R^7 、 R^8 がすべて水素原子である場合を除く。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。特に好適なアルキル基はメチル基である。なお、炭素原子数4以上のアルキル基を有するポリアルキルシラザンは、得られる多孔質膜が軟らかくなりすぎるため望ましくない。上記一般式(2)により定義されるポリアルキルシラザンは、 R^3 及び R^4 が水素原子又はメチル基であり（ただし、 R^1 と R^2 が共に水素原子である場合を除く）且つ R^5 が水素原子であることが特に好適である。上記一般式(3)により定義されるポリアルキルシラザンは、 R^7 、 R^8 及び R^9 がメチル基であり、且つ R^6 が水素原子であることが特に好適である。

【0036】

本発明による特に好適なポリアルキルシラザンは、その分子鎖中に下記一般式(1)で表される繰返し単位を含む数平均分子量100～50,000のものである。これは、数平均分子量が100以下である場合は、薄膜が形成されない（特にスピンドルコート時において顕著）という問題が生じるためであり、50000を超えると架橋基が多すぎゲル化するためである。

【0037】

本発明においては、上記一般式(1)及び(2)または(3)、(2)および(3)の両方の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンが、当該組成物の保存時のゲル化を防止することができる点で特に有用である。その場合、一般式(1)で表される繰返し単位の数が一般式(1)と一般式(2)または(3)で表される単位、もしくは一般式(1)と一般式(2)および(3)で表される単位の総数の50%以上、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上を占めるものであることが好適である。これは、50%以下であると、成膜時にハジキや塗布ムラなどの瑕疵が生じやすくなるためである。

【0038】

これらのポリアルキルシラザンは、当業者に自明の通常のポリシラザンを合成する際のアンモニアリスにおいて、一般式(1)の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合はアルキルトリクロロシラン($\text{R}^1 \text{ SiCl}_3$)を、一般式(2)の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはジアルキルジクロロシラン($\text{R}^3 \text{ R}^4 \text{ SiCl}_2$)を、一般式(3)の単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはトリアルキルクロロ

シラン ($R^6 R^7 R^8 SiCl$) を、そしてこれら両方の繰返し単位を含むポリアルキルシラザンの場合にはこれらの混合物を出発原料とすることにより得られる。それらのクロロシラン類の混合比が各単位の存在比を決める。

【0039】

本発明によるポリアルキルシラザンは、好ましくは活性水素を有しない不活性有機溶媒に溶かして用いられる。このような有機溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、トリエチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、シクロヘキセン、デカビドロナフタレン、エチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、p-メンチン、ジペンテン（リモネン）等の脂環族炭化水素系溶媒；ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶媒；メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤等が挙げられる。

【0040】

上述したポリアルキルシラザンを含む有機溶媒溶液に、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体からなる群より選ばれた少なくとも一種の有機樹脂成分であって、該有機樹脂成分の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部に $-COOH$ 基及び/又は $-OH$ 基が含まれるもの、を添加することにより本発明によるコーティング組成物を得ることができる。

【0041】

本発明によるアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体には、アクリル酸エステルの単独重合体、例えば、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル；メタクリル酸エステルの単独重合体、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル；アクリル酸エステルの共重合体、例えば、ポリ（アクリル酸メチル-コ-アクリル酸エチル）；メタクリル酸エステルの共重合体、例えば、ポリ（メタクリル酸メチル-コ-メタクリル酸エチル）；アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの共重合体、例えば、ポリ（アクリル酸メチル-コ-メタクリル酸エチル）、のいずれの組合せも含まれる。

【0042】

該有機樹脂成分が共重合体である場合、そのモノマー配列に制限はなく、ランダムコポリマー、ブロックコポリマーその他の任意の配列を使用することができる。

【0043】

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの単独重合体及び共重合体を構成するモノマーとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル等が挙げられるが、これらに限定はされない。特に、メタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルおよびアクリル酸n-ブチルとアクリル酸i-ブチルは、ポリアクリルシラザンとの相溶性の観点からより好ましい。

【0044】

本発明によると、該有機樹脂成分の少なくとも一種に含まれる側基の少なくとも一部に $-COOH$ 基及び/又は $-OH$ 基が含まれる。 $-COOH$ 基及び/又は $-OH$ 基は、当該有機樹脂成分を構成するモノマーに予め含有させておくことができる。 $-COOH$ 基又は $-OH$ 基を含有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられるが、これらに限定はされない。特に、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルメタクリレートは、ポリアクリルシラザンとの反応容易性という観点から好ましい。

【0045】

別法として、 $-COOH$ 基及び/又は $-OH$ 基を、単独重合体又は共重合体の側鎖に後から導入することもできる。例えば、ポリメタクリル酸エステルを少なくとも部分的に加水

分解することにより、側鎖に-COOH基を導入することもできる。

【0046】

該有機樹脂成分が2種以上存在する場合には、それらの少なくとも一種が-COOH基及び/又は-OH基を含有していればよい。したがって、有機樹脂成分として、-COOH基も-OH基も一切含まないもの、例えば、ポリアクリル酸エステルと、-COOH基及び/又は-OH基を含むもの、例えば、ポリ(メタクリル酸エステル-コ-メタクリル酸)との混合物を使用してもよい。

【0047】

本発明において、メタクリル酸の構造異性体であるクロトン酸及びイソクロトン酸は、メタクリル酸の均等物であると認識する。したがって、上述したメタクリル酸及びそのエステルに対応するクロトン酸及びイソクロトン酸並びにそれらのエステルを使用する態様も、本発明の範囲に包含される。

【0048】

本発明による有機樹脂成分の添加量は、使用するポリアルキルシラザンに対し5~150質量%とする。5質量%よりも少ないと、膜の多孔質化が不十分となり、反対に150質量%よりも多いと膜にボイドやクラック等の欠陥が発生して膜強度が低下し、いずれも望ましくない。本発明による有機樹脂成分の好適な添加量の範囲は10~120質量%であり、特に20~100質量%である場合に最適な結果が得られる。

【0049】

本発明においては、そのコーティング組成物中の-COOH基及び/又は-OH基の含有量が、当該有機樹脂成分の全モノマー数に対して0.01~50モル%、特に0.1~30モル%であることが好ましい。

【0050】

上述の混合物や重合物中に含まれる-COOH基又は-OH基を有する単位は、その-COOH基又は-OH基を介してポリアルキルシラザン鎖と架橋結合を形成するので、これらの単位を含む組成物と基材であるポリアルキルシラザンは単純な混合物ではなく結合を有する反応物となる。この場合、-COOH基及び/又は-OH基が50モル%より多いと、ポリアルキルシラザンとの架橋が進みすぎて容易にゲル化を招く。一方で、0.01モル%より少ないと架橋結合が少なすぎ、この発明の目的とする何らの効果も得られない。

【0051】

また、本発明による有機樹脂成分は、数平均分子量が1,000~800,000であるものを使用する。当該分子量が1,000未満であると、焼成膜の形成時、ごく低温で当該有機樹脂成分が昇華するため、多孔質膜を形成しない。また800,000を超えると孔径が増大し、ボイドの原因となり、膜強度の低下を招き、いずれも望ましくない。本発明による有機樹脂成分の好適な分子量の範囲は1,000~600,000であり、特に10,000~200,000である場合に最適な結果が得られる。

【0052】

このように、-COOH基及び/又は-OH基を含有する有機樹脂成分が、その-COOH基及び/又は-OH基を介して基材のポリアルキルシラザンに結合することにより、有機樹脂成分の分離が制限され、その結果マクロ相分離を起こさない(ミクロ相分離に留まる)組成物が得られるものである。

【0053】

本発明による有機樹脂成分を混合する際には、一般に、これらを有機溶媒に溶かした溶液の形態でポリアルキルシラザン溶液へ添加し、攪拌することができる。この場合、有機溶媒としてはポリアルキルシラザン溶液の調製に用いたものと共通の有機溶媒を使用すればよい。すなわち、溶解するための有機溶媒としては前述の活性水素を有しない不活性有機溶媒を使用することができる。

【0054】

この有機溶媒への溶解時、本発明による有機樹脂成分の濃度を5~80質量%、好ましく

は10～40質量%の範囲とすることができる。

【0055】

これらの添加後、物理的に1～24時間攪拌することにより架橋結合が形成され均質な反応溶液を得ることができる。さらに30～80℃の湯浴上で5～90分間程度の超音波分散処理を行うことは、反応を促進させるのでなお好適である。

【0056】

尚、本発明による有機樹脂成分をそのままポリアルキルシラザン溶液へ添加し、溶解、反応させることも可能である。

【0057】

上述のようにして得られた反応物である当該組成物は、そのまま又は濃度調節を行った後、コーティング組成物として使用し、基体表面に塗布することができる。基体表面に対する当該コーティング組成物の塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、スピンドルコート法、ディップ法、スプレー法、転写法等が挙げられる。

【0058】

基体表面に形成された塗布膜の焼成は、各種の雰囲気中で実施される。この場合の雰囲気には、乾燥空気、乾燥窒素、乾燥ヘリウム等の水蒸気を殆ど含まない雰囲気や、大気、加湿大気、加湿窒素等の水蒸気を含む雰囲気が含まれる。焼成温度は50～600℃、好ましくは300～500℃であり、焼成時間は1分～1時間である。

【0059】

本発明により誘電率が低く、膜質の良好なシリカ質膜を有利に製造するには、当該塗布膜を基体表面に形成した後、この膜を水蒸気含有雰囲気中で予備加熱し、次いで加湿雰囲気下で短時間（例えば3～30分）、または大気雰囲気中で長時間（例えば、24時間）放置し、その後乾燥雰囲気中で加熱焼成することが望ましい。この場合、水蒸気含有雰囲気における水蒸気含有量は、0.1vo1%以上、好ましくは1vo1%以上である。このような雰囲気には、大気や、加湿大気、加湿窒素ガス等が挙げられる。一方、乾燥雰囲気における水蒸気含有量は、0.5vo1%以下、好ましくは0.05vo1%以下である。乾燥雰囲気としては、乾燥した空気、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等が挙げられる。予備加熱温度は50～300℃である。一方、焼成温度は100～500℃、好ましくは300～500℃である。

【0060】

上記焼成工程により、ポリアルキルシラザン中のSiH、SiR（R：炭化水素基）及びSiNの各結合のうちSiN結合のみが酸化されてSiO結合に転換され、未酸化のSiH及びSiR結合を有するシリカ質膜が形成される。このように、形成されるシリカ質膜中には、SiN結合が選択的に酸化されてできたSiO結合と、未酸化のSiH及びSiR結合を存在させることができ、これにより、低密度のシリカ質膜を得ることができる。一般的に、シリカ質膜の誘電率は、その膜密度の低下に応じて低下するが、一方、膜密度が低下すると、高誘電質物質である水の吸着が起るため、シリカ質膜を大気中に放置すると膜の誘電率が上昇するという問題を生じる。一方、SiHやSiR結合を含む本発明のシリカ質膜の場合には、それらの結合が撓水性を有することから、低密度でありながら水の吸着を防止することができる。従って、本発明によるシリカ質膜は水蒸気を含む大気中に放置しても、その膜の誘電率は殆んど上昇しないという大きな利点を有する。さらに、本発明のシリカ質膜は、低密度であることから、膜の内部応力が小さく、クラックを生じにくいという利点もある。

【0061】

前記コーティングの焼成においては、塗布膜中の有機樹脂成分が昇華することによりシリカ質膜の内部に主に直径0.5～3nmの微細な細孔が形成される。この細孔の存在によりシリカ質膜の密度が一段と低下し、その結果シリカ質膜の比誘電率がさらに低下することとなる。また、かように微細な孔が形成できる理由としては、本発明による有機樹脂成分との相溶性が非常によいことに加え、ポリアルキルシラザンと、-COOH基及び/又は-OH基を含有する有機樹脂成分との間に架橋結合が存在するため、当該有機樹脂成分

が昇華する直前までマクロ相分離を起こさせないことが一因と考えられる。

【0062】

本発明による多孔質シリカ膜質は、極めて微細な孔が形成できるため、優れた機械強度を有するものである。具体的には、本発明による多孔質シリカ膜質は、後述するナノインデンテーション法による弾性率として3GPa以上、場合によっては5GPa以上という多孔質材料としては顕著に高い機械的強度を示すものである。

【0063】

従って、CMP法による配線材料の除去工程に耐えうる機械的強度と各種耐薬品性を兼ね備えるため、ダマシング法をはじめとする最新の高集積化プロセスに適合する層間絶縁膜として使用することが可能である。また、後述するエッティング残さ剥離液等によるエッティングレートとして1.0Å/分以下、好ましくは0.8Å/分以下という高い各種耐薬品性を示す。

【0064】

さらに、本発明によるシリカ質膜は、そのマトリックス成分であるポリアルキルシラザンの撥水基が焼成後に十分残存するため、水蒸気を含む大気中に放置しても、細孔により低下した比誘電率は殆ど上昇しない。このように、本発明によると、シリカ質膜の結合成分(SiH, SiR)による低密度化・撥水性化と、細孔による膜全体の低密度化とが相まって2.5未満、好ましくは2.0以下、場合によっては1.6程度という極めて低い比誘電率を安定的に保持できる多孔質シリカ質膜が得られる。

【0065】

本発明による多孔質シリカ質膜の他の性状を示すと、その密度は0.5~1.6g/cm³、好ましくは0.8~1.4g/cm³、そのクラック限界膜厚は1.0μm以上、好ましくは5μm以上、及びその内部応力は80MPa以下、好ましくは50MPa以下である。また、このシリカ質膜中に含まれるSiH又はSiR(R:炭化水素基)結合として存在するSi含有量は、膜中に含まれるSi原子数に対して10~100原子%、好ましくは25~75原子%である。また、SiN結合として存在するSi含有量は5原子%以下である。焼成後得られる多孔質シリカ質膜の厚さは、その基体表面の用途によつても異なるが、通常、0.01~5μm、好ましくは0.1~2μmである。特に、半導体の層間絶縁膜として用いる場合には0.1~2μmである。

【0066】

本発明による多孔質シリカ質膜は、前記したように低密度のものであり、そのクラック限界膜厚、即ち、膜割れを起さないで製膜可能な最大膜厚が5μm以上と高いという利点をも有する。従来のシリカ質膜の場合、そのクラック限界膜厚は0.5~1.5μm程度である。従って、本発明のシリカ質膜は従来のシリカ質膜に比べて大きな技術的效果を示すものである。

【0067】

本発明は、安定した低誘電率と、最新の微細配線プロセスに耐えうる機械的強度及び各種の耐薬品性とをバランスよく兼ね備えた多孔質シリカ質膜をはじめて提供するものである。本発明による多孔質シリカ質膜を半導体装置の層間絶縁膜として使用することにより、集積回路のさらなる高集積化、多層化が可能となる。もちろん、層間絶縁膜の他、本発明のコーティング組成物を用いることにより、金属やセラミックス、木材等の各種の材料の固体表面に対してシリカ質膜を形成することもできる。本発明によれば、シリカ質膜を表面に形成した金属基板(シリコン、SUS、タンゲステン、鉄、銅、亜鉛、真ちゅう、アルミニウム等)や、シリカ質膜を表面に形成したセラミックス基板(シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル等の金属酸化物の他、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化チタン等の金属窒化物、炭化珪素等)が提供される。

【0068】

【実施例】

次に本発明を実施例によってさらに詳述する。なお、以下においてシリカ質膜に関して示した物性の評価方法は次の通りである。

【0069】

(比誘電率) ダウ・コーニング社製バイレックス(登録商標)ガラス板(厚さ1mm、大きさ50mm×50mm)を中性洗剤、希NaOH水溶液、希H₂SO₄水溶液の順番でよく洗浄し、乾燥させた。このガラス板の全面に真空蒸着法でA1膜を形成した(0.2μm)。このガラス板に当該組成物溶液をスピンドルコート法で製膜した後、電極信号取り出し用にガラス板の四隅を綿棒でこすりポリアルキルシラザン膜を除去した。(約3mm×3mm)。つづいて、これを実施例又は比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化した。得られたシリカ質膜にSUS製のマスクを被せて真空蒸着法でA1膜を形成した(2mm×2mmの正方形、厚さ2μmのパターンを18個)。キャパシタンス測定はYHP社製4192ALFインピーダンスアナライザーを用いて測定した(100kHz)。また、膜厚は分光エリプソメータ(J.A.Woolam社製、M-44)を用いた。比誘電率は下式により計算した。

【0070】

比誘電率=(キャパシタンス〔pF〕)×(膜厚〔μm〕)/35.4

なお、比誘電率の値は18点の平均値とした。

【0071】

(膜密度) 直径4インチ(10.16cm)、厚さ0.5mmのシリコンウェハーの重量を電子天秤で測定した。これに当該組成物溶液をスピンドルコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化し、再び膜付きのシリコンウェハーの重量を電子天秤で測定した。膜重量はこれらの差とした。膜厚は比誘電率評価と同様に分光エリプソメータ(J.A.Woolam社製、M-44)を用いて測定した。膜密度は下式により計算した。

【0072】

膜密度〔g/cm³〕=(膜重量〔g〕)/(膜厚〔μm〕)/0.008

(内部応力) 直径8インチ(20.32cm)、厚さ1mmのシリコンウェハーのそりをTencor社製レーザー内部応力測定器FLX-2320に入力した。このシリコンウェハーに当該組成物をスピンドルコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化し、室温(23°C)に戻した後、Tencor社製レーザー内部応力測定器FLX-2320で内部応力を測定した。なお、膜厚は比誘電率評価と同様に分光エリプソメータ(J.A.Woolam社製、M-44)を用いて測定した。

【0073】

(クラック限界膜厚) 直径4インチ(10.16cm)、厚さ0.5mmのシリコンウェハーに当該組成物溶液をスピンドルコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化した。当該組成物溶液の固形分濃度又はスピンドルコーターの回転数を調節することによって、膜厚を約0.5μmから約5μmの範囲で変化させたサンプルを作製した。焼成後の薄膜を顕微鏡観察(×120)し、クラックの有無を調べた。クラック発生の無い最大膜厚をクラック限界膜厚とした。

【0074】

(弾性率/ナノインデンテーション法) 直径8インチ(20.32cm)、厚さ1mmのシリコンウェハーに当該組成物溶液をスピンドルコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜に転化した。得られたシリカ質膜について、薄膜用機械的特性評価システム(米国MTSシステムズ社製、Nano Indenter DCM)による弾性率を測定した。

【0075】

(エッティングレート) エッティングレートは、膜厚をJ.A.Woolam社製の分光エリプソメータ(M-44)で測定し、薬剤処理時間(分)で除して計算した。エッティングレート測定に用いた薬剤は、後述の各実施例において示す。

【0076】

(孔径測定) 直径8インチ(20.32cm)、厚さ1mmのシリコンウェハーに当該組成物溶液をスピンドルコート法で製膜した後、実施例及び比較例の方法に従ってシリカ質膜

に転化した。得られた膜の孔径は、XRD装置を用いたX線散漫散乱法（理学電気株式会社製 ATX-G型表面構造評価用 多機能X線回折装置）により測定した。

参考例1【ポリメチルシラザンの合成（1）】

内容積5Lのステンレス製タンク反応器に原料供給用のステンレスタンクを装着した。反応器内部を乾燥窒素で置換した後、原料供給用ステンレスタンクにメチルトリクロロシラン780gを入れ、これを窒素によって反応タンクに圧送し導入した。次にビリジン入りの原料供給タンクを反応器に接続し、ビリジン4kgを窒素で同様に圧送した。反応器の圧力を1.0kg/cm²に調整し、反応器内の混合液温が-4℃になるように温度調節を行った。そこに、攪拌しながらアンモニアを吹き込み、反応器の圧力が2.0kg/cm²になった時点でのアンモニア供給を停止した。排気ラインを開けて反応器圧力を下げ、引き続き乾燥窒素を液層に1時間吹き込み、余剰のアンモニアを除去した。得られた生成物を加圧沪過器を用いて乾燥窒素雰囲気下で加圧沪過し、沪液3200mLを得た。エバボレーターを用いてビリジンを留去したところ、約340gのポリメチルシラザンを得た。得られたポリメチルシラザンの数平均分子量をGPC（展開液：CHCl₃）により測定したところ、ポリスチレン換算で1800であった。IR（赤外吸収）スペクトルは、波数（cm⁻¹）3350、および1200付近のN-Hに基づく吸収；2900および1250のSi-Cに基づく吸収；1020～820のSi-N-Siに基づく吸収を示した。

参考例2【ポリメチルシラザンの合成（2）】

原料としてメチルトリクロロシラン780gの代わりに、メチルトリクロロシラン720g（約4.8モル）とジメチルジクロロシラン65g（約0.5モル）の混合物（メチルトリクロロシラン：ジメチルジクロロシラン=95：10（mol/mol））を用いたことを除き、参考例1と同様に合成を行い、約370gのポリメチルシラザンを得た。得られたポリメチルシラザンの数平均分子量をGPC（展開液：CHCl₃）により測定したところ、ポリスチレン換算で1400であった。IR（赤外吸収）スペクトルは、波数（cm⁻¹）3350、および1200付近のN-Hに基づく吸収；2900および1250のSi-Cに基づく吸収；1020～820のSi-N-Siに基づく吸収を示した。

実施例1：

参考例1で合成したポリメチルシラザンの15%プロピレンジコールモノメチルエーテルアセテート（以下PGMEA）溶液80gに、分子量約19,000のポリ（メタクリル酸n-ブチル（68モル%）-メタクリル酸メチル（30モル%）-メタクリル酸（2モル%））2g及び分子量20,000のポリアクリル酸イソブチル1gをPGMEA17gによく溶解させたものを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を沪過精度0.2μmのアドバンテック社製PTFEシリングフィルターで沪過した。その沪液を直径10.2cm（4インチ）、厚さ0.5mmのシリコンウェハー上にスピンドルを用いて塗布し（2000rpm、20秒）、室温で乾燥させた（5分）。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中（25℃、相対湿度40%）で150℃、次に250℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を大気雰囲気中（25℃、相対湿度40%）で24時間放置した後、続いて乾燥窒素雰囲気中400℃で30分間焼成した。IR（赤外吸収）スペクトルは、波数（cm⁻¹）1100及び450のSi-Oに基づく吸収、波数（cm⁻¹）1270及び770のSi-Cに基づく吸収、波数（cm⁻¹）2970のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数（cm⁻¹）3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及び（メタクリル酸n-ブチル-メタクリル酸メチル-メタクリル酸）とポリアクリル酸イソブチルに基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.21、密度は1.0g/cm³、内部応力は30MPa、クラック限界膜厚は5μm以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は3.2GPaであった。さらに、エッティング残さ剥離液として広く用いられているACT-970（Ash

land Chemical社製)、ST-210、ST-250(ATMI社製)、EKC265、EKC640(EKC社製)を用いてシリカ質膜の耐性(コンパティビリティ)試験を行ったところ、エッティングレートはそれぞれ0.6Å/分以下であり、当該試験による誘電率の上昇も1.0%以内であった。

【0077】

この膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は20Åであった。

実施例2:

参考例1で合成したポリメチルシラザンの15%PGMEA溶液80gに、分子量約20,000のポリ(メタクリル酸イソブチル(71モル%)-メタクリル酸メチル(28モル%)-アクリル酸(1モル%))3gをPGMEA17gによく溶解させたものを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を沪過精度0.2μmのアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで沪過した。その沪液を直径10.2cm(4インチ)、厚さ0.5mmのシリコンウェハー上にスピンドルを用いて塗布し(2000rpm、20秒)、室温で乾燥させた(5分)。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(25℃、相対湿度40%)で150℃、次に280℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を大気雰囲気中(25℃、相対湿度40%)で24時間放置した後、続いて乾燥室素雰囲気中400℃で30分間焼成した。IR(赤外吸収)スペクトルは、波数(cm⁻¹)1020及び450のSi-Oに基づく吸収、波数(cm⁻¹)1270及び780のSi-Cに基づく吸収、波数(cm⁻¹)2970のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数(cm⁻¹)3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びポリ(メタクリル酸イソブチル-メタクリル酸メチル-アクリル酸)に基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.19、密度は1.0g/cm³、内部応力は32MPa、クラック限界膜厚は5μm以上であった。また、得られた膜を温度23℃、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は3.5GPaであった。さらに、エッティング残さ剥離液として広く用いられているACT-970(Asland Chemical社製)、ST-210、ST-250(ATMI社製)、EKC265、EKC640(EKC社製)を用いてシリカ質膜の耐性(コンパティビリティ)試験を行ったところ、エッティングレートはそれぞれ0.6Å/分以下であり、当該試験による誘電率の上昇も1.1%以内であった。

【0078】

この膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は18Åであった。

実施例3

参考例2で合成したポリメチルシラザンの20%PGMEA溶液160gに、分子量約100,000のポリ(メタクリル酸n-ブチル(80モル%)-メタクリル酸ヒドロキシエチル(20モル%))8gをPGMEA32gによく溶解させたものを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を沪過精度0.2μmのアドバンテック社製PTFEシリンジフィルターで沪過した。その沪液を直径20.3cm(8インチ)、厚さ1mmのシリコンウェハー上にスピンドルを用いて塗布し(3500rpm、20秒)、室温で乾燥させた(5分)。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中(25℃、相対湿度40%)で150℃、次に250℃のホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を70℃相対湿度85%の加湿器に3分投入した後、この膜を乾燥室素雰囲気中400℃で10分間焼成した。IR(赤外吸収)スペクトルは、波数(cm⁻¹)1020及び440のSi-Oに基づく吸収、波数(cm⁻¹)1290及び770のSi-Cに基づく吸収、波数(cm⁻¹)2980のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数(cm⁻¹)3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びポリ(メタクリル酸n-ブチル-メタクリル酸ヒドロキシエチル)に基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.04、密度は0.9g/cm³、内部応力は25MPa、クラック限界膜厚は5μm以上であった。また、得られた膜を温度2

3°C、相対湿度50%の大気中に一週間放置した後、再度比誘電率を測定したところ全く変化がなかった。この膜のナノインデンテーション法による弾性率は3.1 GPaであった。さらに、エッティング残さ剥離液として広く用いられているACT-970 (Ashland Chemical社製)、ST-210、ST-250 (ATMI社製)を用いてシリカ質膜のコンパティビリティー試験を行ったところ、エッティングレートはそれぞれ0.7 Å/分以下であり、当該試験による誘電率の上昇も1.5%以内であった。この膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は21 Åであった。

比較例1

参考例1で合成したポリメチルシラザンの15%ジブチルエーテル溶液80 gに、分子量約160,000のポリn-ブチルメタクリレート3 gをジブチルエーテル17 gによく溶解させたものを、上記ポリメチルシラザン溶液に混合させ十分攪拌した。続いてその溶液を沪過精度0.2 μmのアドバンテック社製PTFEシンジフィルターで沪過した。その沪液を直径10.2 cm (4インチ)、厚さ0.5 mmのシリコンウェハー上にスピンコーダーを用いて塗布し (2000 rpm、20秒)、室温で乾燥させた (5分)。次いで、そのシリコンウェハーを大気雰囲気中 (25°C、相対湿度40%) で150°C、次に250°Cのホットプレート上でそれぞれ3分間加熱した。この膜を大気雰囲気中 (25°C、相対湿度40%) で24時間放置した後、続いて乾燥窒素雰囲気中400°Cで30分間焼成した。IR (赤外吸収) スペクトルは、波数 (cm⁻¹) 1030及び450のSi-Oに基づく吸収、波数 (cm⁻¹) 1270及び780のSi-Cに基づく吸収、波数 (cm⁻¹) 2970のC-Hに基づく吸収が主に見られ、波数 (cm⁻¹) 3350、及び1200のN-Hに基づく吸収、及びポリイソブチルメタクリレートに基づく吸収は消失した。得られた膜の評価を行ったところ、比誘電率は2.31、密度は1.1 g/cm³、内部応力は35 MPaだったが、この膜の孔径をX線散漫散乱法により測定したところ、平均孔径は70 Åにも達し、ナノインデンテーション法による弾性率は2.6 GPaであった。

【0079】

本実施例より、-COOH基及び/又は-OH基を含有する有機樹脂成分を含むことにより、従来のコーティング組成物により得られる膜より微細な孔を有することから、優れた機械強度を示す膜であることがわかる。

【0080】

【発明の効果】

本発明により得られる多孔質シリカ質膜は、非常に低い比誘電率を安定的に示すと共に、CMP法をはじめとする最新の高集積化プロセスに耐えうる機械的強度や密着性、および各種の耐薬品性を兼ね備えるため、ダマシン法をはじめとする最新の高集積化プロセスに適合する半導体装置用層間絶縁膜として特に有用である。

(72)発明者 青木 優子
静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアントジャパン株式会社内

(72)発明者 青木 宏幸
東京都文京区本駒込2-28-8 文京グリーンコート センターオフィス9階 クラリアントジャパン株式会社内

F ターム(参考) 4J038 AA011 CG031 CG041 DL171 GA03 GA06 HA446 MA14 NA21 PA19
PB09

5F058 AA10 AC03 AC04 AD05 AF04 AG01 AH02 BA20 BC02 BC05
BD04 BD07 BF46 BH01 BH03 BJ02